

Selluloosapohjainen tekstiilijäte

Sanna Aho

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. TEKSTIILIT	4
2.1 Luonnonkuidut.....	4
2.1.1 Kasvipäiset luonnonkuidut	5
2.1.2 Eläinperäiset luonnonkuidut.....	7
2.2 Tuotetut kuidut	7
2.2.1 Tuotetut muuntokuidut	8
2.2.2 Synteettiset kuidut	9
2.3 Tekstiilisekoitteet	11
2.4 Tekstiilijäte	13
3. SELLULOOSAN ERISTÄMINEN TEKSTIILISEKOITTEISTA.....	15
3.1 Ioniset nesteet	15
3.2 Epäorgaaniset hapot	18
4. SELLULOOSAN UUELLEEN HYÖDYNTÄMINEN	20
4.1 Etanolin tuotanto	21
4.2 Biokaasun tuotanto	23
5. YHTEENVETO.....	25
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	27

1. JOHDANTO

Tekstiiliteollisuuden ympäristövaikutuksista käydään yhä enemmän keskustelua ja se huolestuttaa ihmisiä. Muun muassa hyväntekeväisyysjärjestöt ovat alkaneet käyttää tekstiilijätteen keräysjärjestelmää useissa maissa, ja tätä järjestelmää voidaan kehittää edelleen. Sekä taloudellisista syistä että ympäristön kannalta on välttämätöntä kehittää erilaisia tuotteita tekstiilijätteistä.¹

Eurooppa hävittää vuosittain 75 % tekstiilijätteistä kierrätysmenetelmien puutteen vuoksi. Kudotut puuvillan ja polyesterin seokset edustavat markkinoilla yhtä merkittävimmistä seostyypeistä, joiden kierrättäminen on vaikeaa niiden heterogeenisyyden vuoksi.² Tekstiilijätteet ovat yleensä sekoitettuja kuituja, ja useimmissa maissa tekstiilijätteet hävitetään kaatopaikoille. Orgaanisten jätteen kaatopaikat ovat kuitenkin kiellettyjä Euroopan Unionissa ja yleensä tekstiilijätteet kompostoidaan tai poltetaan. Tekstiilijätteen tehokasta polttamista ja sen tekniikkaa kehitetään edelleen.¹

Tavanomaisissa kuidun kehräysprosesseissa voidaan osittain käyttää puhdasta selluloosaa uudelleen, mutta kehräysprosesseissa ei voida käyttää tekstiilisekoitevaatteita, minkä vuoksi puuvilla-polyesterisekoitteiden kierrättäminen on toistaiseksi vaatinut jommankumman komponentin depolymeroitumisen tai liuottamisen. Polyesterin liuottamiseen tarvitaan yleensä myrkyllisiä liuottimia, kuten dimetyylisulfoksidia (DMSO), ja korkeaa lämpötilaa, mikä voi vaikuttaa puuvillassa olevan selluloosan ominaisuuksiin.²

On selvää, että tekstiiliteollisuuden kierrätysstrategioita on edelleen kehitettävä voimakkaasti. Elinkelpoisen ja ympäristöystävällisen kiertotalouskonseptin pitäisi sallia kaikkien materiaalien komponenttien kvantitatiivinen ja "vihreä" kierrätys ilman ylimääräisten jätevirtojen syntymistä tai monimutkaisten käsittelyvaiheiden aiheuttamaa energiankulutuksen kasvua.²

Tämän työn tarkoituksena oli tutustua selluloosapohjaisiin tekstiileihin kemian näkökulmasta ja kartoittaa erilaisia selluloosan erotusmenetelmiä sekä erotetun selluloosan hyödyntämiskohteita.

2. TEKSTIILIT

Tekstiili on mikä tahansa joustava materiaali, joka koostuu ohuista kalvoista, kuiduista, langoista tai kankaista, tai tuotteista, jotka on tehty kalvoista, kuiduista, langoista tai kankaista. Kuitu on näistä pienin komponentti, ja se voidaan nähdä ja erottaa kankaista. Lanka on kuitujen joukko, joka muodostaa jatkuvan säikeen ja jota käytetään kankaiden valmistuksessa. Kangas on joustava tasomainen materiaali, joka on valmistettu esimerkiksi kuiduista ja/tai langoista.³

Kuidut ovat joko lyhyitä katkokuituja tai pitkiä (filamentti)säikeitä. Lyhyitä katkokuituja mitataan senttimetreissä, ja niiden pituus vaihtelee kahdesta senttimetristä noin 46 senttimetriin. Kaikki luonnonkuidut silkkiä lukuun ottamatta ovat lyhyitä katkokuituja. Katkokuiduista tuotetaan kehrättyä lankaa. Pitkät säikeet ovat jopa kilometrien mittaisia, ja niistä tehdyt langat ovat joko yksi- tai monisäikeisiä. Pitkät säikeet ovat suoria ja pehmeitä, kun taas tekstuurisäikeet on käherretty.³

Kuitukemia kuvaa tärkeimmän yhdisteen, joka muodostaa kuidun. Tietyn ryhmän kuidut on tehty samanlaisesta kemiallisesta yhdisteestä. Yhden ryhmän kuitujen ominaisuudet eroavat toisen ryhmän kuitujen ominaisuuksista. Esimerkiksi kasvipäriset luonnonkuidut, jotka sisältävät selluloosaa, ovat imukykyisiä, painavia, herkkiä hapoille ja homehtumiselle sekä helposti syttyviä ja rypistyviä.³

Tekstiilit voidaan jakaa erilaisiin ryhmiin. Esimerkiksi käyttökohteen mukaan tekstiilit voidaan jakaa vaatteisiin, sisustustekstiileihin kuten verhoiltuihin huonekaluihin ja mattoihin, sekä teknisiin tekstiileihin kuten hammasharjoihin ja turvavöihin. Materiaalin alkuperän mukaan tekstiilit jaotellaan luonnonkuituihin sekä tuotettuihin ja synteettisiin kuituihin.³

2.1 Luonnonkuidut

Luonnonkuidut ovat peräisin luonnosta. Kasvit, eläimet tai hyönteiset tuottavat niitä kuitumuodossa.³ Yleinen luonnonkuitujen luokituskaavio on esitetty taulukossa 1, ja se luokittelee kuidut samantyyppisiin ryhmiin.

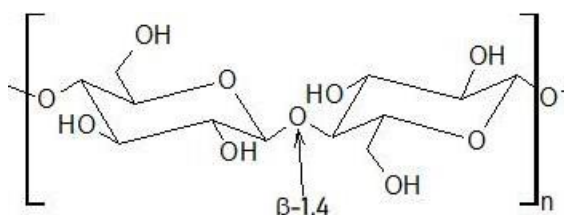
Taulukko 1. Yleinen luonnonkuitujen luokituskaavio.³

Selluloosa				Proteiini	
<i>Siemen</i>	<i>Varsi</i>	<i>Lehti</i>	<i>Muut</i>	Villa	Angora
Puuvilla	Pellava	Manilla	Kaisla	Silkki	Kameli
Kookoskuitu	Hamppu	Piña	Meriheinä	Kasmir	Mohair
Kapokki	Ramikuitu	Sisal	Maissi	Laama	Jakki
Silkkiyrtit	Juutti	Kuituagaave	Palmukuitu	Alpakka	Turkis
	Kenafia		Paju	Vikunja	Myskihärkä
	Hibiskus			Guanako	Hämähäkin silkki

2.1.1 Kasviperäiset luonnonkuidut

Kasviperäiset luonnonkuidut erotetaan kasvin siemenistä, lehdistä tai varsista (taulukko 1). Kaikki kasvit sisältävät kuituisia nippuja, jotka vahvistavat kasvin vartta ja juuria, tekevät lehdistä vahvat ja taipuisat sekä suojaavat kehittyviä siemeniä. Kasviperäiset luonnonkuidut luokitellaan sen mukaan, mistä kasvin osasta kuidut on otettu talteen: siemen, varsi (niini), lehti tai jokin muu, kuten juuri, kaarna, kuori tai sammal.³

Siemenkuitu, kuten puuvilla, kasvaa palkojen sisällä tai kehässä kehittyvistä siemenistä. Niinikuitu, kuten pellava, kasvaa kasvin varresta ja juurista. Lehtikuitu, kuten sisal, kerätään kasvin lehtien suonista ja ruodeista.³ Näiden kuitujen määrällisesti suurin ainesosa on selluloosa (1), joka on lineaarinen luonnossa esiintyvä anhydroglukoosiyksiköistä koostuva polysakkaridi,⁴ ja se on maapallon yleisin uusiutuva biomakromolekyyliresurssi. Selluloosan rakenteessa pyranoosirenkaat esiintyvät ketjussa vuorotellen molemmissa tuolimuodoissaan, ja jokaisen tuolimuodon väliin on sitoutunut eetterihappi, mikä tekee rakenteesta hieman monimutkaisen verrattuna esimerkiksi tuotettujen kuitujen rakenteeseen. Yleensä reaktiot selluloosan kanssa tapahtuvat happiatomeihin.⁵



1

Kasviperäiset luonnonkuidut tunnetaan myös selluloosakuituina. Selluloosa reagoi mielellään kosteuden, väriaineiden ja monien viimeistelyaineiden kanssa ja on herkkä kloorivalkaisuaineen aiheuttamille vaurioille. Selluloosakuitujen ominaisuudet vaihtelevat kasvilajista ja kuitua tuottavan kasvin osasta riippuen, eli onko kuitu peräisin kasvin siemenistä, varresta vai lehdistä. Näistä kuiduista valmistetut kankaat eroavat ulkomuodoltaan ja tuntumaltaan, mutta ne reagoivat kemikaaleihin samoilla tavoin ja vaativat samanlaista huolenpitoa.³

Tyypillisesti 88–96 % puuvillasta on selluloosaa, ja puuvilla sisältää myös proteiineja, pektiinimateriaaleja sekä vahaa. Puuvilla on puhdistettava ja valkaistava ennen käyttöä, jolloin sen selluloosapitoisuus rikastuu noin 99 prosenttiin.⁶ Puuvillan pehmeä tuntuma, himmeä kiilto, mukavuus, helppohoitoisuus, hyvä kestävyys ja kohtuulliset kustannukset tekevät siitä ideaalisen raaka-aineen monenlaisiin tekstiileihin, kuten lämpimän sään vaatteisiin sekä urheilu- ja työvaatteisiin. Puuvillan ominaisuuksien ja kysynnän vuoksi monia synteettisiä kuituja sekoitetaan puuvillan kanssa.³

Puuvilla vaatii pitkän kasvukauden, lämpimän ilmaston ja riittävän sademäärän tai kastelun. Suurimmat puuvillan tuottajat ovat Kiina, Intia, Yhdysvallat ja Pakistan. Vuosittain puuvillaa tuotetaan maailmanlaajuisesti yli 100 miljoonaa paalia, ja yksi paali painaa noin 217 kg. Puuvilla kasvaa pensaassa. Jotkin lajikkeet ovat vastustuskykyisiä hyönteisille, rikkakasvien torjunta-aineille sekä kuumuuden, kuivuuden tai liiallisen sateen aiheuttamalle stressille. Puuvillakuidut kehittyvät siemenkotelossa sen jälkeen, kun kukka on pudonnut pois. Jokaisen siemenkotelossa olevan siemenen pinnalle kasvaa tuhansia puuvillakuituja. Pörröiset valkoiset kuidut laajenevat kasvaessaan ja halkaisevat noin golfpallon kokoisen siemenkotelon auki, kun ne ovat kypsiä.³

Kehittyneissä maissa kypsät ja epäkypsät puuvillat poistetaan kasvista koneellisesti. Poimimisen jälkeen kuidut erotetaan siemenistä koneellisesti. Hyvin eroteltu puuvilla on tasainen ulkonäöltään ja väriltään. Huonosti eroteltu puuvilla sisältää lehtien, varsien, juurien ja maaperän palasia ja on laadultaan huonompaa. Puuvillakuidut puristetaan paaleiksi ja myydään kehruumyllyille tai viedään pois maasta. Todella lyhyet kuidut ja puuvillasiemenkuitujäte eli lintteri poistetaan siemenistä ja käytetään esimerkiksi moppien ja mattojen valmistuksessa. Puuvillasiemenöljyä ja murskattuja siemeniä käytetään esimerkiksi ruuan valmistukseen ja lannoitteena sekä puutarhoissa olkikatteena.³

2.1.2 Eläinperäiset luonnonkuidut

Eläinperäiset luonnonkuidut ja proteiinikuidut saadaan eläimistä. Suurin osa proteiinikuiduista on eläinten tuottamia ja niitä voidaan pitää villana. Useimmat erikoisvillat saadaan vuohen, kanin ja kamelin suvuista. Silkkitoukat tuottavat silkkiä kotelokoppansa muodostukseen, ja nämä kuidut ovat ylellisiä luonnonkuituja.³

Proteiinikuidut koostuvat monimutkaisista luonnollisista yhdisteistä. Villan proteiini on keratiinia, jota löytyy myös ihmisten hiuksista ja kynsistä, ja silkin proteiini on fibroiini. Villan sisäinen rakenne on kookkaampi, kimmoisampi ja irtonaisempi verrattuna silkin sisäiseen rakenteeseen. Näiden kuitujen proteiinit antavat kankaille joitakin yleisiä ominaisuuksia, kuten sen, että ne kestävät rypistymistä. Ne ovat hygroskooppisia eli ne imevät kosteutta ilman, että ne tuntuvat kosteilta. Ne myös tuntuvat hyvältä päällä erityisesti viileissä ja kosteissa olosuhteissa. Proteiinikuidut ovat heikompia kastuessaan, minkä vuoksi ne vaativat varovaisempaa käsittelyä märkinä sekä kuivauksen aikana. Emäkset, kloorivalkaisuaineet ja auringonvalo vaurioittavat eläinperäisiä luonnonkuituja.³

2.2 Tuotetut kuidut

Ihmisten tuottamat ja kemiallisista yhdisteistä teollisesti valmistetut kuidut ovat tuotettuja kuituja. Tuotetut kuidut jaetaan muunnettuihin ja synteettisiin kuituihin. Taulukossa 2 on esitetty yleinen tuotettujen kuitujen luokituskaavio, josta nähdään, miten tuotetut kuidut luokitellaan.³

Taulukko 2. Yleinen tuotettujen kuitujen luokituskaavio.³

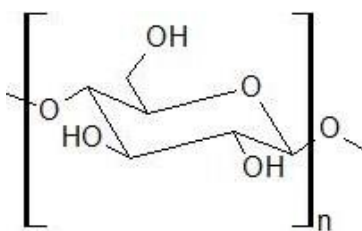
Muunnettu		Synteettinen	
<i>Selluloosa</i>	<i>Proteiini</i>	(Mod)Akryyli	Nitriili
Lyocell	Azlon	Aramidi	Olefiini
Viskoosi		Elasterell-p	PBI/PBO, PLA
Merilevä		Elastoesteri	Polyesteri
Asetaatti		Fluoro-polymeeri	Polyimidi
Triasetaatti		Lastol, lastrile	Spandex
		Melamiini	Sulfar
		Nylon, novoloid	Vinal, vinyoni

Selluloosatekstiilikuiduilla on selvä kysyntä (33 % - 37 % markkinoista), jonka odotetaan kasvavan maailman keskimääräisestä 3,7 kilogrammasta 5,4 kilograanmaan henkeä kohden vuonna 2030. Koska puuvillatuotannon kasvu tulee pysähtymään, ainoa tapa tyydyttää kysynnän kasvu on viskoosin ja Lyocellin kaltaisten tuotettujen kuitujen valmistaminen.⁷

Tuotettujen kuitujen modifiointi vähentää ongelmia ja parantaa kuitujen ominaisuuksia. Kuituja voidaan modifioida fysikaalisesti tai kemiallisesti. Yleisimpiä fysikaalisia modifikaatioita ovat lämpökäsittely, kehräysprosessin muuttaminen, yhdisteiden lisääminen liuokseen ja yksittäisen kuidun valmistus kahdesta tai useammasta eri liuoksesta. Kemiallista modifiointia on esimerkiksi kuidun sisäisen rakenteen muuttaminen, kuten jonkin funktionaalisen ryhmän muuttaminen toiseksi. Se lisää kuidun kestävyyttä, alentaa sulamispisteen lämpötilaa ja vähentää nukkaantumista sekä venymistä. Modifiointi voidaan suorittaa myös mekaanisesti esimerkiksi kehrusuulakkeen reiän kokoa ja muotoa muuttamalla.³

2.2.1 Tuotetut muuntokuidut

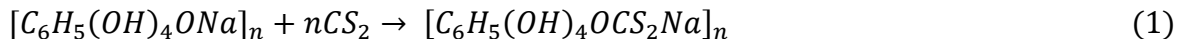
Tuotetut muuntokuidut valmistetaan luonnossa esiintyvistä kemikaaleista, mutta niitä ei esiinny luonnossa kuituina, vaan tarvitaan prosessointia, jotta ne voidaan muuttaa kuitumaiseen muotoon. Näiden kuitujen lähtöaineita ovat selluloosa ja proteiini. Tuotettuihin muuntokuituihin kuuluvat muun muassa viskoosi (2), lyocell ja azlon.³



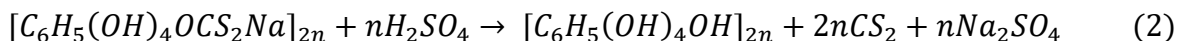
2

Viskoosi on tuotettu kuitu, joka koostuu puupohjaisesta muunnetusta selluloosasta. Viskoosissa ei siis ole monimutkaista kasviperäisten luonnonkuitujen rakennetta. Viskoosin kemiallinen rakenne on kokonaan selluloosaa, mutta viskoosin rakenteessa on lyhyempiä polymeeriketjuja kuin selluloosan rakenteessa.³ Viskoosin valmistuksessa puumassa

käsitellään natriumhydroksidilla, josta saadaan alkaliselluloosaa. Alkaliselluloosa käsitellään hiilidisulfidilla, josta saadaan selluloosaksantaattia.⁸



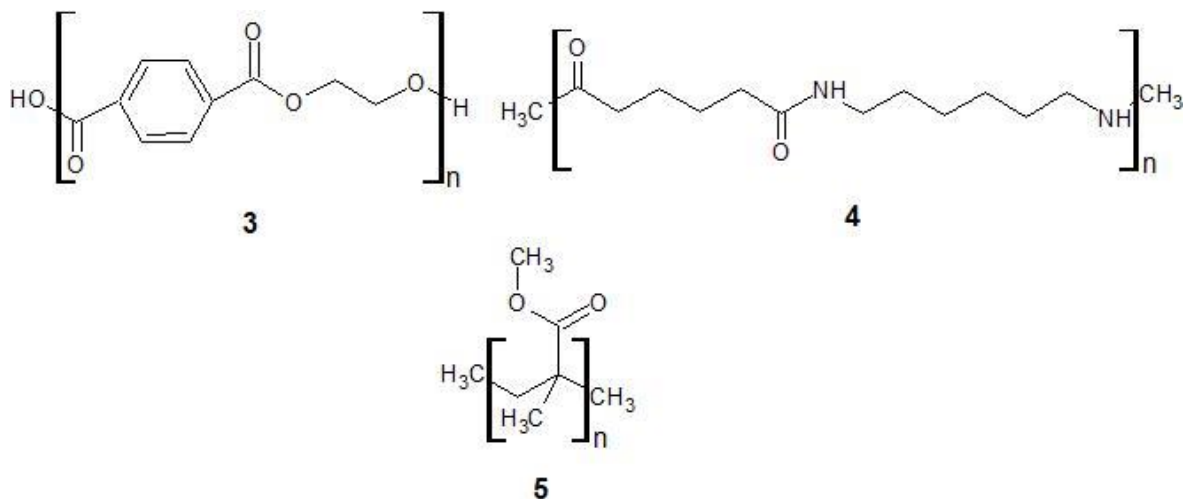
Selluloosaksantaatti käsitellään vielä rikkihapolla, ja tuloksena syntyy viskoosia sekä hiilidisulfidia ja natriumsulfaattia.⁸



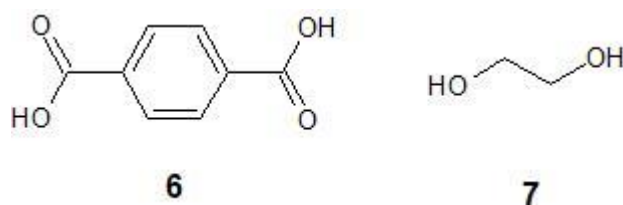
Yhdessä viskoosilangassa on noin 80–980 säiettä. Viskoosia modifioidaan usein esimerkiksi antamaan antimikrobisia vaikutuksia joitakin kolibakteereita vastaan ja viskoosikuidun poikkileikkausta voidaan muunnella muuttamalla kehruusuulakkeen reiän muotoa ja kokoa. Viskoosia voidaan valmistaa myös eukalyptuspuusta, kaislasta ja bambusta. Viskoosi on todella imukykyinen, pehmeä, miellyttävä, helposti värjättävä ja monipuolinen kuitu, joka laskostuu pehmeästi. Viskoosilla on huono kestävyys eikä se ole helppohoitoinen materiaali. Viskoosin puumassan lähde ei ole kovin ympäristöystävällinen, sillä puiden kaataminen viskoosin valmistusta varten pienentää metsiä ja siten vähentää maapallon hiilinielujen määrää. Viskoosin prosessoinnilla, hävittämisellä sekä hoidolla on huonot ympäristövaikutukset. Bambusta valmistettu viskoosi on kestävämpää, mutta vain kuidun lähteen takia.³

2.2.2 Synteettiset kuidut

Synteettiset kuidut syntetisoidaan tai tehdään pienistä ja yksinkertaisista yhdisteistä, jotka ovat usein maaöljypohjaisia. Suurin ero tuotettujen muuntokuitujen ja synteettisten kuitujen välillä on raakamateriaali, joka muodostaa kuidun. Synteettiset kuidut käyttäytyvät usein eri tavalla kuin luonnonkuidut ja tuotetut muuntokuidut. Useimmat synteettiset kuidut voidaan lämpökäsitellä, mikä lisää kuitujen lujuutta. Synteettiset kuidut ovat vastustuskykyisiä kemikaaleille, alttiita nukkaantumiselle ja staattisuudelle sekä oleofiilisiä eli ne absorboivat öljyä. Kuitujen ja lankojen pysyvä litistyminen eli lasitus on ongelma lämpöherkille kuiduille, jotka kuumenevat liikaa. Synteettisiin kuituihin kuuluvat muun muassa polyesteri (3), nailon (4) ja akryyli (5).³



Polyesteri on pitkäketjuinen synteettinen esteri ja yksinkertainen orgaaninen yhdiste, sekä eniten käytetty synteettinen kuitu, jota valmistetaan öljyteollisuuden sivutuotteista, kuten tereftaalihaposta (6) ja etyleeniglykolista (7).³



On olemassa useita tapoja valmistaa polyestereitä, kuten polykondensaatio, jossa molekyylit liittyvät yhteen ja samalla lohkeaa pois pieni molekyyli, kuten vesi.³ Alla on esitetty yleinen polykondensaatioreaktio, jossa dioli ja dihappo reagoivat.



Polyesteri on puolikiteinen termoplastinen polymeeri, jolla on erinomainen vetolujuus, kemiallinen kestävyys ja korkea lämpöstabiilisuus.⁴ Polyesterikuidun pitkää filamenttimuotoa voidaan käyttää erittäin monipuolisesti, ja polyesterin lyhyitä katkokuituja voidaan sekoittaa muiden kuitujen kanssa, mikä parantaa polyesterin ominaisuuksia. Polyesteriä voi helposti modifioida monilla variaatioilla ja erilaisille ominaisuuksille helposti kehrusuulakkeen reiän kokoa ja muotoa vaihtamalla. Paksu ja ohut polyesteri muistuttaa pellavaa, ja silkkimäisellä polyesterikuidulla on trilobaali muoto, joka muistuttaa kolmisakaraista tähteä. Polyesterimikrokuitua, jota käytetään joko yksinään tai sekoituksena muiden kuitujen kanssa, löytyy esimerkiksi takeista, puvuista ja mekoista. Erittäin luja katkokuitupolyesteri vahvistaa puuvillaa kestävässä puristuskankaissa, joita käytetään

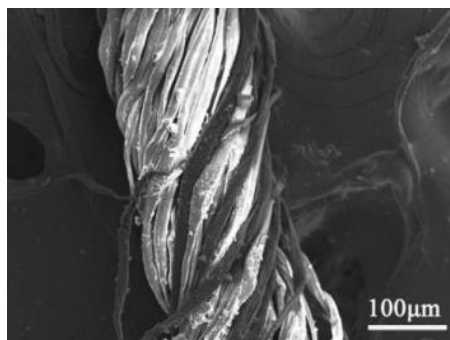
esimerkiksi paperinvalmistuksessa poistamaan vettä märästä kuituisesta levystä, kun siitä valmistetaan paperia. Polyesteriä kierrätetään laajasti.³

Tavallinen polyesterikuitu on sileä, valkoinen ja poikkileikkaukseltaan pyöreä. Se on vahva, kestävä, joustava ja monipuolinen materiaali, joka kestää hankausta, auringonvaloa ja monia kemikaaleja. Polyesterillä on huono imukyky ja se on oleofiilinen ja nukkaantuva sekä altis staattisuudelle. Polyesterikuitu säilyttää kehrusuulakkeen reiän muodon, joten monet poikkileikkausmodifikaatiot ovat mahdollisia, esimerkiksi trilobaali, ovaali, ontto ja tähden muotoinen. Polyesteriä esiintyy sekä filamenttimuodossa että monessa eri katkokuitumuodossa. Polyesterillä voi olla hyvä tai normaali kestävyys ja sitä saa kiiltävänä tai himmeämpänä. Polyesteriä voi värjätä, ja sitä on saatavilla myös kutistumista ja nukkaantumista vastustavana. Sitä on saatavilla myös monen eri denierin valikoima.³

Tutkimuksissa on todettu, että polyesterin paino vähenee noin 20 % kolmen kuukauden kaatopaikkasijoituksen jälkeen, vaikka polyesteri on biohajoamista vastustava kuitu. Täten, ottaen huomioon ympäristön pilaantuminen ja öljyvarojen vähentäminen, polyesterin kierrätys on välttämätöntä. Polyesterin kierrätys voidaan suorittaa monilla menetelmillä, kuten mekaanisella ja kemiallisella kierrätyksellä. Polyesteriä käytetään yleisesti kemiallisessa kierrätyksessä, koska polttaminen aiheuttaa vakavaa ilman saastumista, ja mekaaninen kierrätys voidaan suorittaa vain yksittäisten polymeerijätevirtojen kanssa.⁴

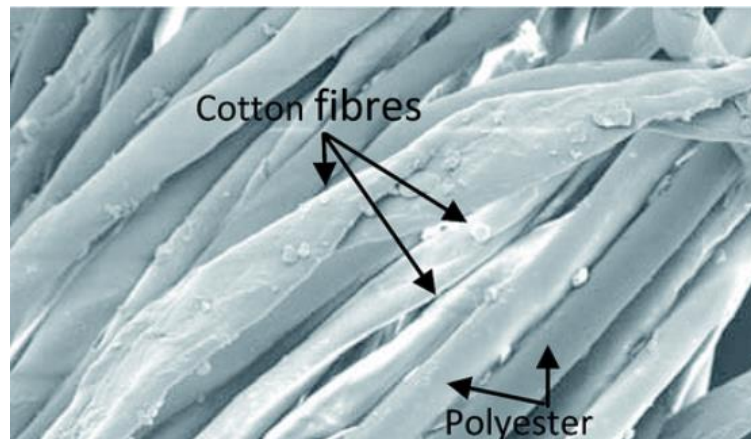
2.3 Tekstiilisekoitteet

Monet kankaat sisältävät useampaa kuin yhtä kuitua. Tämä voidaan tehdä kolmella tavalla: sekoituksella, seoksella ja yhdistelmällä.³ Kuvassa 1 on esitetty tekstiilisekoitelangan mikroskooppikuva.



Kuva 1. Mikroskooppikuva tekstiilisekoitelangasta.⁴

Tekstiilien sekoituksessa yhdessä langassa on erilaisia kuituja. Erilaiset kuidut ovat kauttaaltaan toistensa vieressä langassa. Langat koostuvat siis erilaisista kuiduista, esimerkiksi puuvilla- ja polyesterikuiduista. Kun lanka avataan ja tarkastellaan sitä mikroskoopilla, voidaan nähdä kaikki langassa olevat kuitutyytit.³ Kuvassa 2 on SEM-kuva tekstiilisekoituslangasta, jossa on puuvilla- ja polyesterikuituja.



Kuva 2. SEM-kuva puuvillan ja polyesterin sekoituksesta.⁹

Seos tarkoittaa erilaisista kuiduista koostuvia lankoja kankaassa. Yhdenlaiset langat ovat yksi kankaan elementti, esimerkiksi pituussuuntaiset langat kudotussa kankaassa, ja toisenlaiset langat ovat kankaan toinen elementti, esimerkiksi leveysuuntaiset langat kudotussa kankaassa. Seoskankaan langat eivät siis ole sekoitettuja kuituja, kuten tekstiilisekoituksessa. Kuidut voidaan erottaa toisistaan purkamalla kangas ja asettamalla yhdenlaiset langat yhteen pinoon ja toisenlaiset toiseen pinoon.³

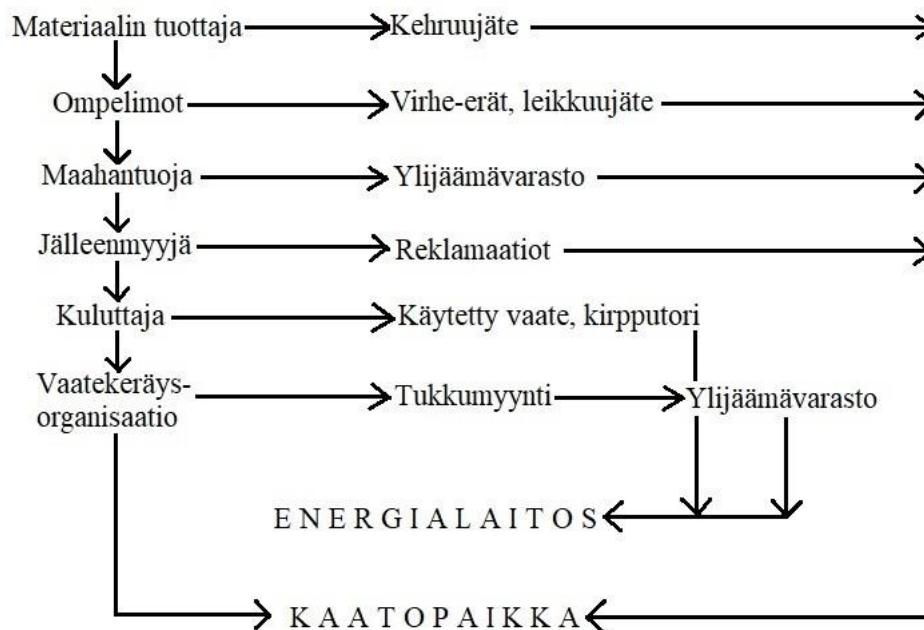
Yhdistelmäkangas on tehty kerroslandoista, joista ainakin yksi säie on erilaista kuitutyyppiä kuin muut säikeet. Yhdistelmäkangas on siis eräänlainen tekstiilisekoitus, jossa yhtä kuitutyyppiä on enemmän kuin toista. Esimerkiksi glitterkimallus ja säihke voidaan sisällyttää yhdistelmäkankaaseen käyttämällä metallista monofilamenttia yhtenä monisäikeisen langan juosteena.³

Sekoitukset, seokset ja yhdistelmät tuottavat kankaita, joilla on parempi käytettävyys, koska yksi kuitu kompensoi toisen kuidun heikompaa ominaisuutta.³ Esimerkiksi polyesterin ja puuvillan sekoitus on yksi yleisimpiä tekstiilisekoitteita. Erot niiden vahvuuksissa ja heikkouksissa tekevät niistä täydellisen sekoituksen. Puuvillan ansiosta niiden sekoitus on pehmeä ja imukykyinen, kun taas polyesterin ansiosta sekoitus on kestävä ja luja, ja se pitää tekstiilisekoitteen hinnan edullisena.¹⁰ Kankaan tekstuuria, tuntumaa ja

ulkomuotoa voidaan parantaa tekstiilisekoitteilla. Kankaat myös maksavat vähemmän, kun halvempia kuituja sekoitetaan kalliimpien kuitujen kanssa.³

2.4 Tekstiilijäte

Ympäristönsuojelusta ja jätteiden kierrätyksestä on tullut kaksi tärkeintä haastetta, jotka tiede- ja teollisuusyhteisö ovat kohdanneet. Tekstiiliteollisuudessa syntyy erilaisia jätemateriaaleja tekstiiliprosessien eri vaiheissa, kuten kuitua, lankaa, kangassuikaleita ja kudottua kangasta. Tekstiilien tuotanto ja kulutus kasvavat jatkuvasti.¹² Samaan aikaan tekstiiliteollisuudella on valtavia ympäristö- ja resurssihaasteita. 63 % tekstiilikuiduista on peräisin petrokemikaaleista, joiden tuotanto aiheuttaa huomattavia hiilidioksidipäästöjä. Loput 37 % koostuvat puuvillan viljelystä, johon käytetään suuria määriä vettä, sekä myrkyllisestä saastumisesta, joka on seurausta intensiivisestä torjunta-aineiden käytöstä.¹¹ Kuvassa 3 on laadittu kaavio, josta nähdään, missä tekstiilituotannon vaiheissa jätteitä syntyy ja minne ne lopulta päätyvät.



Kuva 3. Kaavio tekstiilien uudelleenkäyttö- ja kierrätysreiteistä.

Suurin osa kuitujätteestä koostuu luonnollisista ja synteettisistä polymeerimateriaaleista, kuten puuvillasta, silkistä, polyesterista ja nailonista. Näitä kuituja kulutetaan ja hävitetään suurina määrinä. Usein erityyppisiä polymeerejä ja muita materiaaleja integroidaan jonkin

esineen muodostamiseksi, kuten sekoitetut tekstiilit, matot, komposiitit ja kuljetinhihnat. Jotta voitaisiin tukea kuitukierrätysteollisuutta, joka pystyy käsittelemään huomattavan määrän hävitettyä jätettä, on oltava keräysverkosto, joka tarjoaa riittävän ja johdonmukaisen toimituksen käytöstä poistuneelle kuitujätteelle kohtuullisin kustannuksin, ja joka tarjoaa erilaisia markkinoilla olevia tuotteita monipuoliselle kaupalliselle toiminnalle. Tekstiiliteollisuudessa kuitujätteet tulisi erottaa toisistaan mahdollisimman varhaisessa tuotantovaiheessa.¹³

Puuvillan kehräyksessä syntyvä jäte sisältää suuren määrän kuituja. Raaka-aineiden hinnat sekä energia- ja työvoimakustannukset ovat nousseet jatkuvasti monien vuosien ajan. Siksi valmistajat yrittävät parantaa raaka-aineen hyödyntämistä ottamalla kuidut talteen jätteistä ja tarjoamalla korkean puhdistustehon puhallushuoneissa ja karstoissa. Puuvillajätteestä talteen otettuja kuituja voidaan käyttää sekoitettujen lankojen (puuvillajäte ja uusi neitsytkuitu) tuottamiseen. Lisäksi niitä käytetään karstatuissa kuitukangasteollisuudessa. Talteen otetuilla kuiduilla on hyvä puhdistettavuus, mikä sallii niiden sekoittamisen neitsytkuituihin.¹² Tekstiilien uudelleenkäytön ja kierrätyksen lisääntyminen voi vähentää uusien neitsyt tekstiilikuitujen tuotantoa, ja uudelleenkäytön yhteydessä myös välttää teknisiä prosesseja tekstiilituotteiden elinkaaren jälkeen, mikä siten vähentää ympäristövaikutuksia.¹¹

Hyvässä kunnossa olevia tekstiilejä käytetään uudelleen kirpputorivaatteina. Joitakin tekstiilejä, kuten t-paitoja, käytetään pyyhintä- ja kiillotuskankaina. Tekstiili- ja mattojätteestä talteen otetut kuidut voidaan myös jalostaa tekstiilituotteiksi, pääasiassa kuitukankaiksi ja matoiksi. Mattojätteestä peräisin olevia polymeerejä voidaan käyttää tuotteiden valmistamiseen muovausprosessissa joko yksinään tai sekoitettuna neitsytpolymeerien kanssa. Niitä käytetään laajalti autoteollisuudessa ja monissa muissa kulutustuotteissa. Kierrätettyjä polymeerejä voidaan käyttää myös matriiseina lasikuituvahvisteisissa komposiiteissa. Tällaisissa sovelluksissa komposiittien ominaisuuksia hallitsee lasikuidut, ja siksi jopa kierrätetyt ja yhteensopimattomat polymeerit voisivat tarjota komposiiteille tyydyttävät mekaaniset ominaisuudet. Käytetyistä matoista ja renkaista peräisin olevia kierrätettyjä kuituja on käytetty betonivahvisteissa kutistumisen ja sitkeyden parantamiseksi. Mattokuituja käytetään myös maaperän vahvistamiseen maaperän lujuuden ja vakauden parantamiseksi.¹³

3. SELLULOOSAN ERISTÄMINEN TEKSTIILISEKOITTEISTA

Yksittäiset komponentit, polyesteri ja puuvilla, voidaan helposti kierrättää, mutta tiukka polyesterin ja puuvillan yhdistelmä lisää kierrätysvaikeuksia.⁴ Selluloosan kemiallinen prosessointi on yleensä vaikeaa, koska se ei liukene tavallisiin liuottimiin vetysidoksia omaavan ja osittain kiteisen rakenteensa vuoksi.¹⁴ Kemiallinen kierrätys vaatii puhtaita komponentteja, joten erotusprosessien kehittäminen on keskeinen asia tekstiilien kierrätyksen edistymisessä.¹⁰ Sekoitettujen kankaiden komponenttien erottaminen toisistaan perustuu komponenttien eroihin esimerkiksi liukoisuudessa. Yleisiä menetelmiä ovat liuotus, happohydrolyysi ja entsymaattinen hydrolyysi. Erotusprosessi voidaan toteuttaa liuottamalla toinen sekoitetun kankaan komponenteista ja säilyttämällä toinen komponentti.⁴

3.1 Ioniset nesteet

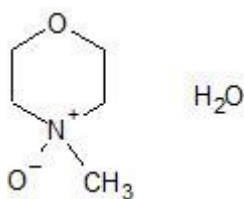
Ioniset nesteet ovat pelkästään ioneista muodostuvia suoloja, joiden sulamispiste on alle 100 °C. Yleensä ioniset nesteet koostuvat suuresta ja epäsymmetrisestä orgaanisesta kationista, kuten 1-alkyyli-3-metyyli-imidatsolium, 1-alkyylipyridinium tai ammoniumionit.⁵ Ionisten nesteiden merkittäviä ominaisuuksia ovat niiden alhainen höyrynpaine, kemiallinen ja lämpöstabiilisuus, syttymättömyys, laaja nestealue, sähkönjohtavuus, kierrätettävyyden ja erilaisten materiaalien solvaatio-ominaisuudet.⁸ Yksi tärkeä ominaisuus ionisilla nesteillä on myös niiden muokattavuus: liukoisuutta veteen tai orgaanisiin liuottimiin voidaan muokata sivuketjupituuksien kautta kationissa sekä anionin valinnalla. Lisäksi niiden ominaisuuksia voidaan vaihdella lisäämällä funktionaalisia ryhmiä.⁵

Ioniset nesteet ovat ympäristöystävällisinä pidettyjä liuottimia, joita käytetään tekstiilisekoitteiden sisältämien polyesterin ja puuvillan kemialliseen erottamiseen toisistaan.⁹ Ioninen neste liuottaa selluloosakomponentin, kun taas polyesterijäännös poistetaan suodatuksen avulla ja tästä seuraava koagulaatio palauttaa selluloosan.²

Ioniset nesteet ovat poikkeuksellisen hyviä liuottimia, koska anionien liuottamaan liuenneeseen aineeseen liittyy aina tietty määrä kationeja, jotta elektroneutraalisuus säilyy.⁷ Monissa ionisia nesteitä käsittelevissä tutkimuksissa ennakoitiin, että anionilla on suuri merkitys ja se on vastuussa selluloosan liukenemisestä, eikä kationin rooli ollut niin tärkeä.

Eräät tutkimukset kuitenkin osoittivat, että myös kationin rakenne on suhteellisen merkittävä liuotusprosessissa. Heterosyklisten renkaiden happamat protonit lisäävät liukoisuutta oleellisesti muodostamalla vetysidoksia selluloosan hydroksyyli- ja eetterihappien kanssa.¹⁵ Siten ioniset nesteet liuottavat polymeerejä, kuten selluloosaa, kitiiniä ja silkkiä, jotka eivät ole liukoisia muihin liuottimiin tai liukenevat vain muutamiin liuottimiin.⁷

Kaikki liuotusprosesseissa käytettävät erilaiset kationit eivät anna samanlaisia tuloksia selluloosan liuottamisessa, vaan erilaiset kationit johtavat erilaisiin selluloosaliukoisuuksiin. Pienemmät kationit, jotka vaikuttavat vähemmän anionin vetysidosten emäksisyyteen, ovat parempia selluloosan liuottimia. Hydrofobisen sivuketjun pituuden lisääminen puolestaan vähentää liukoisuutta. Kationin ja solvatoidun selluloosamolekyylin välinen vuorovaikutus ei ole yhtä spesifinen kuin anionin ja solvatoidun selluloosamolekyylin. Polaariset aproottiset apuliuottimet, kuten DMSO, DMF ja DMA solvatoivat kationin, mutta voivat itse asiassa nopeuttaa selluloosan liukenemistä.⁷ Esimerkiksi N-metyylimorfoliini N-oksidi monohydraatti (NMMO) (**8**) liuottaa selluloosaa erilaisista tekstiilisekoitteista siten, että selluloosan saantoprosentti on jopa 35 %.² NMMO on ympäristöystävällinen yhdiste, ja sille on kehitetty taloudellisesti kannattava kierrätyskonsepti.¹⁶

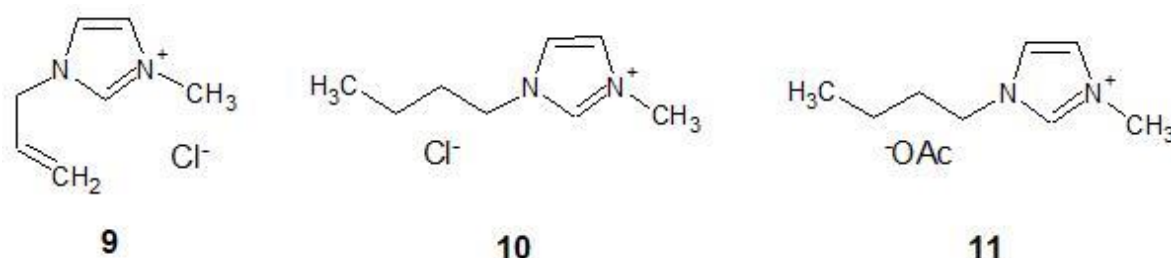


8

NMMO:a käytetään teollisesti selluloosakuidun kehrussa, ja se on myrkytön ja täysin biohajoava. Puuvillapohjaisten tekstiilijätteiden esikäsittelyn NMMO:lla on osoitettu olevan erittäin tehokasta, sillä se nopeuttaa kiteisen selluloosan ja lignoselluloosamateriaalien entsyymaattista hydrolyysiä sokereiksi. On osoitettu, että muunnettu selluloosa NMMO/vesi/selluloosa -liuoksessa on kolme kertaa reaktiivisempaa kuin käsittelemätön selluloosa hydrolyysireaktiossa, jossa kiteinen selluloosa muuttuu amorfiseksi.¹ Kiteisessä selluloosassa olevien glukaaniketjujen väliset vetysidokset tulisi hajottaa tehokkaasti, ja tämä tuottaa amorfista selluloosaa.⁶ NMMO pystyy siis muuttamaan vain selluloosan kiteisyyttä esimerkiksi pallottamalla kuidut, tai liuottamalla ne kokonaan.¹ Selluloosan liuottimena NMMO:lla on kuitenkin joitain puutteita, kuten sen kemiallinen ja termien

epävakaus. NMMO on hapettava sekä epästabiili molekyyli, joka käy läpi erilaisia hajoamisreaktioita.¹⁶

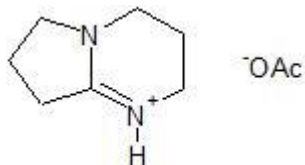
Myös 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridin ([AMIM]Cl), (**9**) 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridin ([BMIM]Cl) (**10**) ja 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumasetaatin ([BMIM]OAc) (**11**) on kuvattu edistävän tekstiilisekoitejätteiden kierrätystä.² Sekä [AMIM]Cl:lla että [BMIM]OAc:lla on yksi korkeimpia selluloosan liuottamiskykyjä kaikista ionisista nesteistä, sillä niiden avulla saadaan talteen noin 50 % tekstiilisekoitteen puuvillasta.⁹ NMMO-prosessiin verrattuna selluloosan suora liukeneminen näillä liuottimilla on helpommin hallittavissa ja prosessi on luonnostaan turvallisempi. Lisäksi niillä saadaan tuotettua kuituja, joiden ominaisuudet vastaavat NMMO-liuoksesta valmistettujen kuitujen ominaisuuksia.¹⁶



[AMIM]Cl liuottaa puuvillakomponentin selektiivisesti, mikä tekee polyesterin ja puuvillan erottamisesta helppoa. Lisäksi ioninen neste voidaan kierrättää ja käyttää uudelleen. Selluloosa siis liukenee ioniseen nesteeseen, mutta polyesteri ei. Polyesteri otetaan talteen suurella saantoprosentilla (noin 50 %) ja puuvilla voidaan regeneroida erilaisiin muotoihin, kuten kehrätä kuiduiksi tai valaa kalvoiksi, käyttämällä vettä koagulanttiliuottimena.⁹ Imidatsoliumpohjaiset ioniset nesteet eivät kuitenkaan ole inerttejä selluloosaa kohtaan. Imidatsoliumrenkaan substituentteista ja anionin kemiallisesta luonteesta riippuen selluloosa hajoaa voimakkaasti erityisesti korkeammissa, yli 90 °C lämpötiloissa.¹⁶

Etsiessään tehokkaita, ei-imidatsoliumpohjaisia selluloosan liuottimia, Helsingin yliopiston ja Aalto-yliopiston tutkijat kehittivät kehruuseen uuden selluloosan liuottimen, joka koostuu superemäs/happo-ioni-parista. Tämä liuotin osoitti erinomaisen kehruun vakauden ja johti erinomaisiin kuidun ominaisuuksiin. 1,5-diatsabisyklo[4.3.0]non-5-eeniasetaatti, [DBNH][OAc] (**12**), osoittautui sopivimmaksi superemäspohjaiseksi ioniseksi nesteeksi ilmarakojen kehruussa ja regeneroitujen selluloosakuitujen muodostuksessa. [DBNH][OAc] on huoneenlämpötilassa kiinteä, ja sillä on alhaisempi sulamispiste (63 °C)

kuin NMMO monohydraatilla, jonka sulamispiste on 76 °C. [DBNH][OAc]:in korkea polymeeristabiilisuus on selkeä etu verrattuna muihin selluloosan liuottimiin, kuten NMMO monohydraatti tai imidatsoliumpohjaiset ioniset nesteet, jotka vaativat stabilointiaineita varmistamaan, ettei selluloosan hajoaminen ole liian suurta. [DBNH][OAc] on osoittautunut erinomaiseksi liuottimeksi sekä selluloosan että hemiselluloosan homogeenisille derivatisointireaktioille, mikä voi olla etu NMMO:iin nähden pitkällä aikavälillä. Toistaiseksi [DBNH][OAc]:lle ei ole kuitenkaan yritetty kehittää kierrätyskonseptia.¹⁶

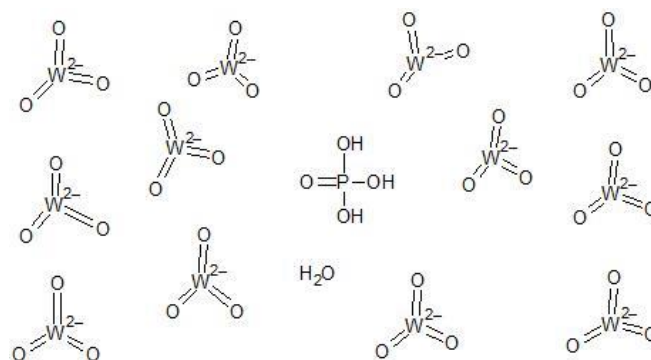


12

3.2 Epäorgaaniset hapot

Epäorgaanisia happoja, kuten rikki- ja fosforihappoja, on tutkittu paljon selluloosaluottimina. Näiden happojen avulla liuotetulla selluloosalla on amorfinen rakenne. Konsentroitujen happojen käytöllä liuottimina selluloosan erottamisessa tai esikäsittelyssä on kuitenkin kaksi haastetta, jotka ovat hapon talteenotto ja uudelleenkonsentroitinto.¹

Selluloosaa voidaan hajottaa tekstiilisekoitteista happamissa olosuhteissa. Esimerkiksi käyttämällä suolahappoa puuvillan hydrolyysissä (140 °C reaktiolämpötila ja kuuden tunnin reaktioaika) saadaan tekstiilisekoitekankaasta muodostettua mikrokiteistä selluloosajauhetta (saanto 85 %), joka voidaan ottaa erilleen jäljellä olevasta polyesterikankaasta. Talteen otettu polyesteri kehrätään uudelleen PET-langoiksi, jota voidaan sitten käyttää uusien tekstiilien valmistamiseen.² Myös magnesiumkloridin $MgCl_2$ ja alumiinisulfaatin $Al_2(SO_4)_3$ avulla voidaan hajottaa puuvilla-polyesteri-tekstiilisekoitteen puuvillakomponentti liuottamalla jopa 95 prosenttisesti, ja hajotettu puuvillakomponentti saadaan helposti erotettua liuoksesta suodattamalla Büchner-suppilolla. Parhaat tulokset saatiin, kun puuvillakomponentin annettiin liueta magnesiumkloridi- ja alumiinisulfaattiliuosten seoksessa 20 °C lämpötilassa 30 minuutin ajan, jonka jälkeen suodatettuja näytteitä lämpökäsiteltiin vielä 180 °C lämpötilassa neljä minuuttia.¹⁷



13

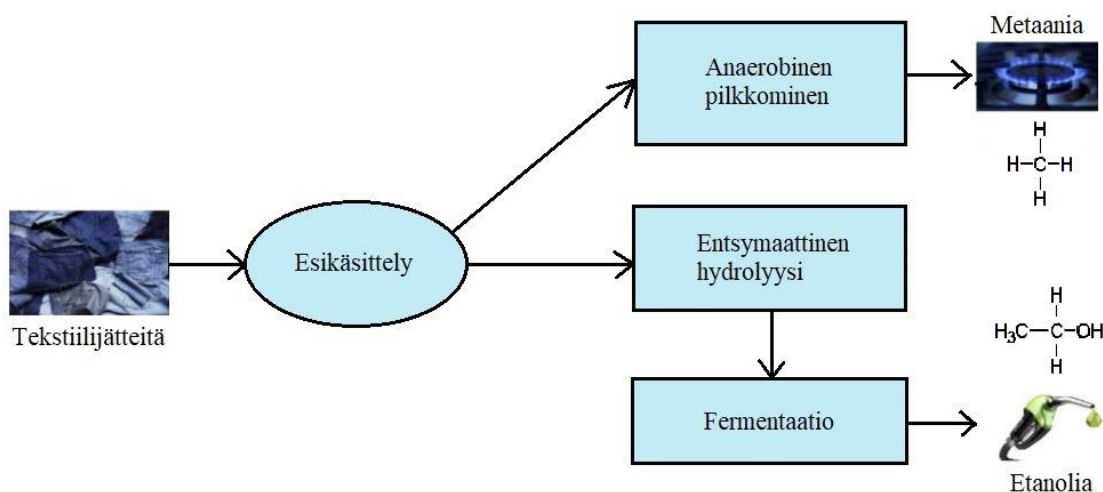
Fosfovolframihappo $12 \text{ WO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (**13**) on kierrätettävä ja kiinteä heteropolyhappo, joka voi vapauttaa paljon vetyioneja vesiliuoksessa. Nämä protonit voivat vapaasti vuorovaikuttaa selluloosan eetterisidoksissa olevien happiatomien kanssa, mikä voi aiheuttaa β -1,4-glukopyranoosisidosten hydrolyyttisen pilkkoutumisen. Selluloosan saantoprosentiksi saatiin 85 %, kun reaktio suoritettiin 140°C lämpötilassa kuuden tunnin ajan, ja kun fosfovolframihapon konsentraatio oli 3,47 mmol/l. Kuuden tunnin jälkeen liuos suodatettiin ja kuivattiin vakuumiunissa seuraavien kuuden tunnin ajan. Fosfovolframihapolla on korkeampi happolujuus kuin mineraalihapoilla. Erittäin negatiivisesti varautunutta fosfovolframihapon vesiliuosta pidetään mineraalihappoja parempana selluloosan liuottimena, jolla on voimakas vetysidoksen vastaanottokyky anionien ulkoisten metalli-happiklustereiden ansiosta. Näin ollen fosfovolframihappo on perinteisten mineraalihappojen vaihtoehtoinen katalyytti selluloosan hydrolyysissä.⁴

Selluloosakomponentin liuottamisen lisäksi tekstiilisekoitteista voidaan hajottaa myös polyesteri. Polyesterin kierrätystä depolymeroinnin kautta on tutkittu laajasti suurien polyesteripullomäärien vuoksi, jotka aiheuttavat nopeasti kasvavan jäteongelman. Polyesterillä on kolme pääasiallista kemiallista hajottamismenetelmää; hydrolyysi (happo, neutraali tai emäksinen) sekä alkoholyysi ja glykolyysi. Kuitenkin vain hydrolyysi hajottaa polyesterin takaisin tereftaalihapoksi ja etyleeniglykoliksi.¹⁰ Tällä hetkellä hydrolyysi on yhä päämenetelmä polyesterin kemialliseen kierrätykseen tekstiilisekoitteista. Neutraali hydrolyysi täyttää ympäristöystävällisyyden vaatimukset, mutta reaktio vaatii korkeaa lämpötilaa, korkeaa painetta ja pitkää reaktioaikaa. Monet tutkijat etsivätkin uusia tapoja hydrolysoida polyesteriä. Avain polyesterin hydrolyysiin on löytää sopiva reitti matalampiin reaktio-olosuhteisiin välttämällä samalla myös toissijaista saastumista. Tämä on suunta tulevalle tutkimukselle.⁴

4. SELLULOOSAN UUELLEEN HYÖDYNTÄMINEN

Polyesterin ja puuvillan tekstiilisekoitteet ovat yleisimmin saatavilla olevia tekstiilisekoitetyyppejä.¹⁸ Regeneroitua puuvillaa käytetään yhä enemmän tekstiiliteollisuudessa, jolloin myös regeneroitua selluloosaa sisältävää tekstiilijätettä muodostuu yhä enemmän.⁹ Muodostuvista tekstiilijätteistä noin 40 % on selluloosaa, jota voidaan käyttää vaihtoehtoisena uusiutuvana biomassana fossiilisten polttoaineiden sijasta.¹ Tekstiilijätteiden puuvillakuituja voidaan siis käyttää raaka-aineena biopolttoaineiden, esimerkiksi etanolin ja biokaasun, tuottamiseen.¹⁸

Etanolia voidaan valmistaa entsyymaattisella hydrolyysillä ja fermentaatiolla eli käymisellä. Biokaasun tuotantoa selluloosasta on myös tutkittu paljon, ja metaani, joka on biokaasun pääainesosa, tarjoaa merkittävän etuuden nykyisiin energiamuotoihin nähden. Biokaasu on uusiutuva polttoaine, jota tuotetaan anaerobisen pilkkomisen avulla orgaanisesta aineksesta. Yksi tekstiilijätteiden biopolttoaineiden tuotannon suurimmista haasteista on kompakti ja kiteinen puuvillan rakenne, mikä johtaa alhaiseen saantoon. Siksi tarvitaan asianmukainen esikäsittelymenetelmä puuvillapohjaisten tekstiilijätteiden entsyymaattisen hajoamisen parantamiseksi ja etanolin tai biokaasun korkean saannon varmistamiseksi.¹⁸ Alla olevassa kuvassa (kuva 4) on havainnollistettu tekstiilijätteiden hyödyntäminen biokaasuksi tai etanoliksi.



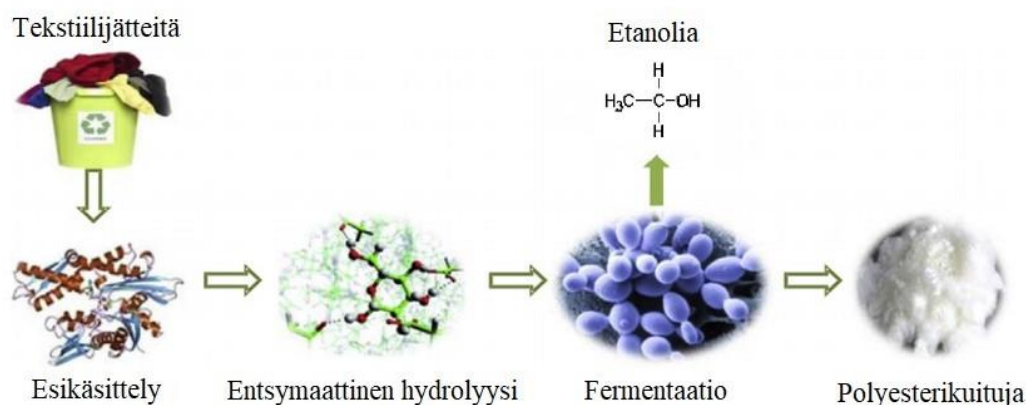
Kuva 4. Tekstiilijätteiden hyödyntäminen metaaniksi (ja edelleen biokaasuksi) tai etanoliksi.¹⁸

4.1 Etanolin tuotanto

Tekstiilijätteiden selluloosa voidaan muuntaa entsymaattisen hydrolyysin avulla glukoosiksi, joka voidaan fermentoida etanoliksi. Selluloosa hajoaa ensin sokereiksi, joka muunnetaan etanoliksi hiivan avulla, ja lisäksi reaktiosta syntyy hiilidioksidia.¹⁹

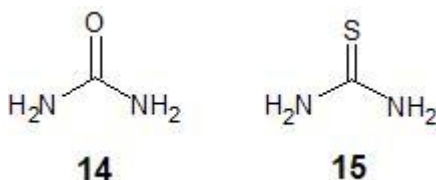


Tekstiilijätteiden selluloosa on korkeimmassa selluloosan kiteisessä muodossa, mikä tekee selluloosasta erittäin kestävä hydrolyyttisiä entsyymejä vastaan. Siksi esikäsittely ennen entsymaattista hydrolyysiä on välttämätöntä. Kuvassa 5 on esitetty lyhyesti reitti tekstiilijätteistä etanoliksi.¹⁹ Etanolin saantoprosentti voi olla olosuhteista riippuen jopa 95 %.¹



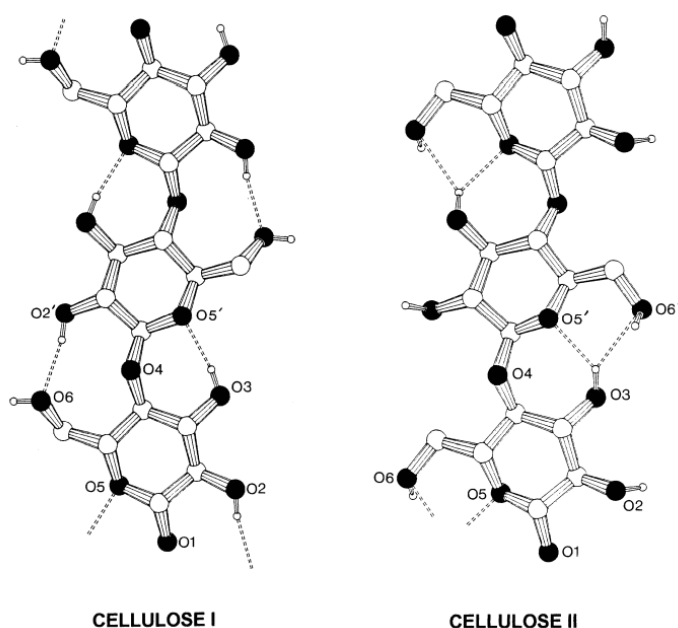
Kuva 5. Etanolin tuotantoprosessi tekstiilijätteistä.¹⁹

Emäksinen esikäsittely voidaan suorittaa käyttämällä liuottimena esimerkiksi natriumhydroksidia, johon on lisätty ureaa (**14**), tioureaa (**15**) tai näiden sekoitusta. Urea ja tiourea parantavat selluloosan liukenemista sekä sitovat vapaan veden ja estävät selluloosamolekyylien uudelleen yhdistymisen.¹⁹



Emäksinen esikäsittely on edullinen ja ympäristöystävällinen, ja se on yksi tehokkaimpia prosesseja selluloosarakenteen hajottamisessa. Tämän esikäsittelyn tärkein vaikutus on

selluloosa I:n muuttaminen selluloosa II:ksi, millä on pääasiallinen vaikutus puuvillan entsymaattiseen hajoamiseen.¹⁸ Selluloosa I:ssä on kaksi molekyyllinsisäistä vetysidosta peräkkäisten anhydroglukoosiyksiköiden, O2-O6 ja O3-O5, välillä, kun taas selluloosa II:ssa vain haarautunut molekyyllinsisäinen vetysidos (O3-O5 ja O6) löytyy yhdensuuntaisesti eetterisillan kanssa, kuten on esitetty alla olevassa kuvassa 6. Näiden molekyyllinsisäisten vetysidosten muodostuminen riippuu hydroksimetyyliryhmän konformaatiosta, joka omaksuu trans-gauche-konformaation selluloosa I:ssä ja gauche-trans-konformaation selluloosa II:ssa.²⁰



Kuva 6. Selluloosa I ja selluloosa II ketjujen konformaatiot.²⁰

Eräässä tutkimuksessa puuvillan ja polyesterin tekstiilisekoitteille suoritettiin emäksinen esikäsittely liuoksella, joka sisälsi natriumhydroksidia ja ureaa. Esikäsittely tapahtui -20 °C lämpötilassa ja se kesti tunnin. Esikäsittelyn jälkeen tekstiilit kävivät läpi entsymaattisen hydrolyysin ja fermentaation, joiden kesto oli yhteensä 72 tuntia. Tekstiilien polyesterikuidut otettiin talteen hydrolyysin jälkeen, ja etanolin saanto oli 70 %. On mahdollista, että esikäsittely natriumhydroksidilla vaikutti polyesterikuitujen ominaisuuksiin prosessilla, jota kutsutaan topokemiallisiksi reaktioiksi. Nämä reaktiot kuitenkin rajoittuvat vain kuidun pintaan, eivätkä ne pysty vaikuttamaan polyesterikuitujen ytimiin.¹⁹

4.2 Biokaasun tuotanto

Tekstiilijätteet koostuvat pääosin puuvillasta ja viskoosi- tai polyesterikuiduista, ja niillä on selluloosapitoisuutensa ansiosta merkittävä potentiaali tuottaa erilaisia biopolttoaineita, kuten biokaasua. Biokaasu, jota tuotetaan biologisesta jätteestä anaerobisen pilkkomisen avulla, on uusiutuvaa bioenergiaa ja mahdollinen vaihtoehto öljypohjaisille polttoaineille. Biokaasun tuotannolla voidaan minimoida tekstiilijätteiden aiheuttama saastuttaminen ja siten suojella ympäristöä. Resurssitehokkuuden kannalta biokaasun tuotannolla on korkeampi tuotetun biokaasun ja syötetyn tekstiilijätteen energiasuhde kuin esimerkiksi nykyisillä etanolin tuotantojärjestelmillä. Lisäksi päästöjen kannalta biokaasun tuotanto saattaa olla ympäristölle parempi kuin jätteen polttaminen. Eräässä tutkimuksessa havaittiin, että tekstiilin molekyyli rakenne vaikuttaa suuresti biokaasun tuotannon tehokkuuteen, sillä esikäsittelemättömällä tekstiilijätteellä saavutettiin huonompi biokaasun saanto verrattuna esikäsiteltyihin tekstiileihin. Tekstiilien esikäsitteilyllä on merkittävä vaikutus biokaasun tuotantoon, koska tekstiilien selluloosakuidut hajoavat helpommin esikäsitteilyn jälkeen.²¹

Kuuma emäksinen esikäsitteily natriumkarbonaattiliuoksella Na_2CO_3 on tehokas ja ympäristöystävällinen prosessi puuvillapohjaisten tekstiilijätteiden biohajoavuuden parantamiseksi. Tämä esikäsitteily hydrolysoi osittain tekstiilin ei-selluloosaisen osan eli polyesterin, vähentää merkittävästi selluloosakiteisyyttä, muuttaa osittain selluloosa I:stä selluloosa II:ksi ja lisää huomattavasti tekstiilin vedenkestävyyttä. Esikäsitteilyn aikaansaamat muutokset tekstiileissä auttoivat lisäämään metaanin saantoa niin, että saanto oli 329 ml/g.¹⁸

Metaanin saantoprosentti biokaasun tuotantoa varten voi olla jopa 62 % kuuden päivän hajoamisajan jälkeen. Tutkimuksessa puuvilla-polyesteri-tekstiilijätteet esikäsiteltiin NMMO:lla 120 °C lämpötilassa kahden tunnin ajan, jonka jälkeen selluloosa erotettiin muusta tekstiilistä vakuumisuodatuksella. Selluloosaa pidettiin sitten anaerobisissa olosuhteissa 55 °C lämpötilassa.¹ Eräässä toisessa tutkimuksessa esikäsittelemättömiä puuvillajätteitä käsiteltiin anaerobisesti 23 päivän ajan biokaasun tuottamiseksi. Metaania saatiin jopa 78 millilitraa grammasta puuvillajätettä perusväliaineen läsnä ollessa. Tutkimuksessa perusväliaine oli seos, joka sisälsi montaa eri yhdistettä, kuten natriumvetykarbonaattia NaHCO_3 , ammoniumkloridia NH_4Cl , magnesiumsulfaatti heptahydraattia $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ja kaliumkloridia KCl , ja seos sisälsi kaikki tarpeelliset

mikro- ja makroravintoaineet, joita tarvitaan optimaaliseen anaerobiseen mikrobikasvuun. Kun 100 ml koepulloihin lisättiin 20 ml perusväliainetta, havaittiin kaasuntuotannon määrän ja nopeuden huomattavaa kasvua, koska mikrobit saivat lisäravinteita perusväliaineesta. Lisäksi huomattiin, että mikro-organismit eivät pystyneet hajottamaan jätettä kokonaan ilman perusväliainetta. Kyseisessä tutkimuksessa tuotettiin siis lupaava määrä metaania biokaasun valmistusta varten.²²

Yhdysvaltojen vuotuinen metaanin tuotanto esimerkiksi puuvillajätteen biokonversiolla voidaan arvioida olevan 157 miljoonaa m³. Tällä määrällä voidaan tuottaa 335 miljoonaa kWh sähköä vuodessa, mikä riittää 40 000 kodille Yhdysvalloissa.²² Metaanirikkaalla biokaasulla on erilaisia sovelluksia. Se voi toimia lämmön, höyryn ja sähkön lähteenä, ja sitä voidaan päivittää edelleen ajoneuvojen polttoaineeksi tai kemikaalien tuotantoon. Biokaasua voidaan käyttää myös kotitalouspolttoaineena ruoanlaitossa, valaistuksessa tai polttokennoissa. Kaikki nämä näkökohdat huomioon ottaen biokaasun tuotanto on hyvin vakiintunut tekniikka bioenergian tuottamiseksi, ja se on yksi ympäristön kannalta hyödyllisimmistä prosesseista fossiilisten polttoaineiden korvaamiseksi. Koska biokaasun tuotanto on mutkaton prosessi, se voi sijaita lähellä paikkaa, jossa jätettä syntyy, mikä on merkittävä etu. Jätteen tuottajat voivat olla biokaasun loppukäyttäjiä, jolloin vältetään sekä jätteiden että biokaasun kuljetukseen liittyvät ongelmat.²¹ Lisäksi anaerobisesta pilkkomisesta syntyvä kiinteä jäännös on ravintorikas tuote, joka on sopiva korvike mineraalilannoitteille.¹⁸

5. YHTEENVETO

Tekstiiliteollisuuden kierrätysstrategioita on kehitettävä paljon, sillä sen vaikutukset ympäristöön ovat huomattavia. Suuri osa tekstiilijätteistä päättyy poltettavaksi tai jopa kaatopaikoille, vaikka tekstiilijätteillä on suuri potentiaali esimerkiksi tuottamaan etanolia ja biokaasua, joita voidaan käyttää uusiutuvina biopolttoaineina fossiilisten polttoaineiden sijasta. Ongelmiksi muodostuvat kuitenkin tekstiilijätteiden kierrätysmahdollisuuksien vähäisyys sekä tekstiilien heterogeenisyys. Kemiallinen kierrätys vaatii puhtaita komponentteja, jolloin tekstiilisekoitteiden komponentit täytyy saada erotettua toisistaan. Erotusprosessien kehittäminen on siis keskeinen asia tekstiilien kierrätyksen edistymisessä. Erityisesti puuvilla ja polyesteri ovat markkinoilla suosittu tekstiilisekoite, jonka kysyntä kasvaa jatkuvasti. Puuvilla- ja polyesterikuidut muodostavat toistensa kanssa lujan seoksen, joka lisää kierrätysvaikeuksia. Jotta puuvilla ja polyesteri saataisiin toisistaan erilleen, täytyy toinen komponenteista joko liuottaa tai depolymeroida.

Puuvillan määrällisesti suurin ainesosa on selluloosa, joka voidaan liuottaa tekstiilisekoitteista esimerkiksi ionisten nesteiden tai epäorgaanisten happojen avulla. Ionisilla nesteillä on monia hyviä ominaisuuksia, mutta niitä käytettäessä selluloosan saantoprosentti jää alhaisemmaksi (noin 50 %) kuin epäorgaanisia happoja käytettäessä, joilla saanto yltää jopa 95 prosenttiin. Kiteisen selluloosan rakenteen vuoksi tarvitaan vielä esikäsittelyä ennen selluloosan jalostamista etanoliksi tai biokaasuksi. Jäljelle jäänyt polyesteri suodatetaan liuoksesta ja siitä voidaan valmistaa kehräämällä uusia polyesterilankoja, joita voidaan käyttää uusien tekstiilien valmistuksessa.

Selluloosasta voidaan valmistaa entsymaattisen hydrolyysin avulla glukoosia, joka fermentoidaan edelleen etanoliksi käymisreaktiolla. Etanolin saanto voi olla jopa 95 % olosuhteista riippuen, ja sitä voidaan käyttää polttoaineena. Biokaasua puolestaan tuotetaan selluloosasta anaerobisen pilkkomisen avulla. Biokaasun tuotannolla voidaan minimoida jätteiden aiheuttama ympäristön saastuminen, sillä biokaasua tuotetaan perinteisesti biologisista jätteistä. Metaanin saanto biokaasun valmistamista varten voi olla jopa 62 %, ja sitä voidaan myös käyttää polttoaineena, tai vaihtoehtoisesti esimerkiksi lämmön ja sähkön lähteenä. Biokaasua tuotettaessa tekstiilisekoitteista jäljelle jäänyt polyesteri hydrolysoidaan esikäsittelyvaiheessa.

Tekstiilisekoitteiden komponenttien erottamiselle toisistaan on selluloosan liuottamisen lisäksi myös toinen vaihtoehto, joka on polyesterin depolymerointi. Polyesterin kemiallinen hajottaminen voidaan suorittaa hydrolyysillä, alkoholyysillä tai glykolyysillä, joista hydrolyysin on havaittu olevan tehokkain menetelmä. Neutraali hydrolyysi hajottaa polyesterin takaisin sen tuotannossakin käytettäväksi monomeereiksi ympäristöystävällisesti. Polyesterin depolymerointireaktio vaatii kuitenkin korkeaa lämpötilaa ja painetta sekä pitkää reaktioaikaa. Tutkijat etsivätkin keinoja löytää sopiva reitti matalampiin reaktio-olosuhteisiin, joka ei aiheuttaisi toissijaista saastumista. Tämä on lupaava tulevan tutkimuksen suunta.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Jeihanipour, A., Karimi, K., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J., A novel process for ethanol or biogas production from cellulose in blended-fibers waste textiles. **2010**, *Waste Management*, 30, 2504–2509.
2. Haslinger, S., Hummel, M., Anghelescu-Hakala, A., Määttänen, M., & Sixta, H., Upcycling of cotton polyester blended textile waste to new man-made cellulose fibers. **2019**, *Waste Management*, 97, 88–96.
3. Kadohph, S. J., *Textiles: Basics*. Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ, USA, **2013**.
4. Ling, C., Shi, S., Hou, W., & Yan, Z., Separation of waste polyester/cotton blended fabrics by phosphotungstic acid and preparation of terephthalic acid. **2019**, *Polymer Degradation and Stability*, 161, 157–165.
5. Bentivoglio, G., Roeder, T., Fasching, M., Buchberger, M., Schottenberger, H., & Sixta, H., Cellulose processing with chloride-based ionic liquids. **2006**, *Lenzinger Berichte*, 86, 154–161.
6. Jeihanipour, A., & Taherzadeh, M. J., Ethanol production from cotton-based waste textiles. **2009**, *Bioresource Technology*, 100, 1007–1010.
7. Hauru, L., Hummel, M., Nieminen, K., Michud, A., & Sixta, H., Cellulose regeneration and spinnability from ionic liquids. **2005**, *Soft Matter*, 12, 1487–1496.
8. Cai, T., Zhang, H., Guo, Q., Shao, H., & Hu, X., Structure and properties of cellulose fibers from ionic liquids. **2010**, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 1047–1053.
9. De Silva, R., Wang, X., & Byrne, N., Recycling textiles: The use of ionic liquids in the separation of cotton polyester blends. **2014**, *RSC Advances*, 4, 29094–29098.
10. Palme, A., Peterson, A., de la Motte, H., Theliander, H., & Brelid, H., Development of an efficient route for combined recycling of PET and cotton from mixed fabrics. **2017**, *Textiles and Clothing Sustainability*, 3, 1–9.
11. Sandin, G., & Peters, G. M., Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. **2018**, *Journal of Cleaner Production*, 184, 353–365.
12. Halimi, M. T., Hassen, M. B., & Sakli, F., Cotton waste recycling: Quantitative and qualitative assessment. **2008**, *Resources, Conservation & Recycling*, 52, 785–791.
13. Wang, Y., Fiber and textile waste utilization. **2010**, *Waste and Biomass Valorization*, 1, 135–143.
14. Fink, H.-P., Weigel, P., Purz, H. J., & Ganster, J., Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. **2001**, *Progress in Polymer Science*, 26, 1473–1524.
15. Isik, M., Sardon, H., Mecerreyes D., Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. **2014**, *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 11922–11940.

16. Sixta, H., Michud, A., Hauru, L., Asaadi, S., Ma, Y., King, A. W. T., . . . Hummel, M., Ioncell-F: A high-strength regenerated cellulose fibre. **2015**, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30, 43–57.
17. Sankauskaite, A., Stygiene, L., Tumeniene, M. D., Krauledas, S., Jovaisiene, L., & Puodziuniene, R., Investigation of cotton component destruction in cotton/polyester blended textile waste materials. **2014**, *Medžiagotyra*, 20, 189–192.
18. Hasanzadeh, E., Mirmohamadsadeghi, S., & Karimi, K., Enhancing energy production from waste textile by hydrolysis of synthetic parts. **2018**, *Fuel*, 218, 41–48.
19. Gholamzad, E., Karimi, K., & Masoomi, M., Effective conversion of waste polyester-cotton textile to ethanol and recovery of polyester by alkaline pretreatment. **2014**, *Chemical Engineering Journal*, 253, 40–45.
20. Northolt, M. G., Boerstoeel, H., Maatman, H., Huisman, R., Veurink, J., & Elzerman, H., The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. **2001**, *Polymer*, 42, 8249–8264.
21. Jeihanipour, A., Aslanzadeh, S., Rajendran, K., Balasubramanian, G., & Taherzadeh, M. J., High-rate biogas production from waste textiles using a two-stage process. **2013**, *Renewable Energy*, 52, 128–135.
22. Isci, A., & Demirer, G. N., Biogas production potential from cotton wastes. **2007**, *Renewable Energy*, 32, 750–757.